

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225316

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/26			C 0 1 B 33/26	
C 0 1 F 7/02			C 0 1 F 7/02	Z
11/46			11/46	A
C 0 8 K 3/00	K A A		C 0 8 K 3/00	K A A
7/18	K C L		7/18	K C L

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-58089

(22) 出願日 平成7年(1995)2月21日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 湯沢 正幸

和歌山市松が丘3丁目2-18

(72) 発明者 阪本 恵美

和歌山市西河岸町73

(72) 発明者 阪口 美喜夫

和歌山市西浜1128-34

(72) 発明者 衣田 幸司

和歌山市西浜1450 花王水軒社宅447号

(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 球状無機粉体

(57) 【要約】

【構成】屈折率が1.5～2.0、体積平均粒子径が0.1～4 μmであり、かつ次の条件で測定される透過光散乱率が70%以上、全透過率が80%以上である球状無機粉体。

①屈折率1.4～1.5の分散媒中に濃度20重量%で試料を均一分散させ、

②厚さ15 μmの薄膜を形成し、

③ヘイズメーターにより薄膜の平行光線透過率(T<sub>p</sub>)と散乱光透過率(T<sub>d</sub>)を測定し、{(T<sub>d</sub>/(T<sub>p</sub>+T<sub>d</sub>))×100}で与えられる値を透過光散乱率とし、(T<sub>p</sub>+T<sub>d</sub>)で与えられる値を全透過率として算出する。

【効果】本発明の球状無機粉体は、透明性を維持しつつ、高い光拡散性を有するため、化粧料等に配合した場合に、白浮きを防止しつつシワなどを目立ちにくくすることができる。従って、特に化粧料等に好適に用いることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 屈折率が1.5～2.0、体積平均粒子径が0.1～4 $\mu$ mであり、かつ次の条件で測定される透過光散乱率が70%以上、全透過率が80%以上である球状無機粉体。

①屈折率1.4～1.5の分散媒中に濃度20重量%で試料を均一分散させ、

②厚さ15 $\mu$ mの薄膜を形成し、

③ヘイズメーターにより薄膜の平行光線透過率(T<sub>p</sub>)と散乱光透過率(T<sub>d</sub>)を測定し、 $\{(T_d / (T_p + T_d)) \times 100\}$ で与えられる値を透過光散乱率とし、 $(T_p + T_d)$ で与えられる値を全透過率として算出する。

【請求項2】 組成が、BaSO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O(但し、n=0～3)、及びaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・bSiO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O(但し、a/b=0.1～100、n/(a+b)=0～10)よりなる群から選ばれる1種以上である請求項1記載の球状無機粉体。

【請求項3】  $\{( \text{粒子投影像における最大粒径相当の円の面積} ) / ( \text{粒子投影面積} ) \} \times 100$ で与えられる球形度が、100～120である請求項1又は2記載の球状無機粉体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化粧料、塗料、ゴム、プラスチックの配合成分として、基材の色むら及び表面凹凸を見え難くするために有用な、あるいは艶消し剤として有用な光拡散性の球状無機粉体に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来より、化粧料、塗料等には基材の色むらや表面凹凸による輝度の差を隠すために、酸化亜鉛や酸化チタンといった白色顔料が隠蔽剤として使用されている。一般に、化粧料や塗料で使われるオイルやビヒクルあるいはプラスチックなどのポリマーは屈折率が1.4～1.5の範囲にあり、これよりも大きな屈折率を有する粒子が混在すると、光は粒子とビヒクルとの界面で散乱現象を起こすことが知られており、上記の白色顔料による散乱現象が基材の色むら等を隠すのに有効だからである。しかし、これら白色顔料はその屈折率により光散乱性が高すぎ、透明性に劣るため、例えば化粧料に配合した場合、白浮きや、厚化粧に見える原因となってしまう。

【0003】これに対し、適度な光を透過させるが粒子内で光を複雑に屈折させ、散乱させる体質顔料として、薄片状多孔質シリカ(特開昭63-166819号公報)及び特定の板状形状を有する硫酸バリウム(特開平3-252016号公報)などが知られている。しかし、これら板状の粉体では、例えば化粧料に配合した場合、肌へのつきはよく、シミなどの色むらや毛穴などの比較的小さな凹凸を目立たなくすることはできるが、光

拡散性が不十分であるため、より大きなシワなどは有効に隠すことができなかった。

【0004】本発明の目的は、透明性を維持しつつ、高い光拡散性を有するため、化粧料等に配合した場合に、白浮きを防止しつつシワなどを目立ちにくくすることができる球状無機粉体を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、粒子形状を板状でなく適度な曲率を持った球状粒子とすることにより、粒子内を通過した光の散乱角度が広がることを見出すと共に、適度な屈折率と粒径に制御することにより、高い光拡散性と透明性を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0006】即ち、本発明の要旨は、

(1) 屈折率が1.5～2.0、体積平均粒子径が0.1～4 $\mu$ mであり、かつ次の条件で測定される透過光散乱率が70%以上、全透過率が80%以上である球状無機粉体、

①屈折率1.4～1.5の分散媒中に濃度20重量%で試料を均一分散させ、

②厚さ15 $\mu$ mの薄膜を形成し、

③ヘイズメーターにより薄膜の平行光線透過率(T<sub>p</sub>)と散乱光透過率(T<sub>d</sub>)を測定し、 $\{(T_d / (T_p + T_d)) \times 100\}$ で与えられる値を透過光散乱率とし、 $(T_p + T_d)$ で与えられる値を全透過率として算出する、

(2) 組成が、BaSO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O(但し、n=0～3)、及びaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・bSiO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O(但し、a/b=0.1～100、n/(a+b)=0～10)よりなる群から選ばれる1種以上である上記(1)記載の球状無機粉体、並びに

(3)  $\{( \text{粒子投影像における最大粒径相当の円の面積} ) / ( \text{粒子投影面積} ) \} \times 100$ で与えられる球形度が、100～120である上記(1)又は(2)記載の球状無機粉体、に関する。

【0007】本発明において、球状無機粉体の「球状」とは、真球状から楕円状に至るものを広く指し、具体的には $\{( \text{粒子投影像における最大粒径相当の円の面積} ) / ( \text{粒子投影面積} ) \} \times 100$ で与えられる球形度が100～120のものをいう。但し、光拡散性の点から、球形度が100～115のものがより好ましい。ここで、球形度は粒子の電子顕微鏡写真を画像解析して得られた球状指数であり、具体的には、粉体の電子顕微鏡写真から100個以上の粒子画像をニレコ製ルーゼックスIII型画像解析装置に取り込み、その装置の形状指数計算プログラムによって計算された平均値である。

【0008】本発明の球状無機粉体は、屈折率が1.5～2.0であり、透明性の点から、好ましくは屈折率が1.5～1.8である。

【0009】この範囲の屈折率をもつ球状粒子の材質と

しては、例えば、硫酸バリウム（屈折率1.64）、硫酸ストロンチウム（屈折率1.63）、アルミナ（屈折率は結晶形によって異なり、コランダムでは1.77、ペーサイトでは1.65、ダイアスポアでは1.70、ジブサイトでは1.57）、アルミナ-シリカ複合酸化物（例えばムライトでは1.64、シリマナイトでは1.66、その他アルミナとシリカの組成比により1.5~1.77まで変化）が挙げられる。これらのうち、組成が、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （但し、 $n=0\sim3$ ）、及び $a\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （但し、 $a/b=0.1\sim100$ 、 $n/(a+b)=0\sim10$ ）よりなる群から選ばれる1種以上であるものが、粉体の凝集の抑制および粒径制御の容易さの点から好ましい。

【0010】以上の材質よりなる球状粉体は、いずれも光拡散性が高いため、色むらや表面凹凸をぼかす効果および艶消し効果に優れている。

【0011】また、屈折率が2.0を越える材質のものでも、低屈折率の球状シリカや球状アルミナ母体中に複合させて見かけの屈折率を1.5~2.0にできれば、上記と同様に高い光拡散性と透明性を得ることができる。従って、本発明における屈折率は、このような複合後の見かけの屈折率を含むものである。屈折率が2.0を越える材質としては、例えば、酸化亜鉛（屈折率2.0）、酸化ジルコニウム（屈折率2.2）、チタン酸バリウム（屈折率2.40）、チタン酸ストロンチウム（屈折率2.49）、チタン酸カルシウム（屈折率2.35）、ジルコン酸カルシウム（屈折率2.14）、酸化チタン（アナターゼでは屈折率2.52、ルチルでは2.76）等が挙げられる。これらは通常0.1μm以上の粒子では反射がかなり大きくなり、透明性も得られないものであるが、上記のような複合化により、それを改善することができる。

【0012】本発明の球状無機粉体は、体積平均粒子径が0.1~4μmであり、好ましくは0.3~3.5μmである。0.1μm未満又は4μmを超えると、光拡散性が劣り本発明の効果が得られない。

【0013】本発明の球状無機粉体は、下記の条件で測定される透過光散乱率が70%以上であり、好ましくは75~99%である。透過光散乱率が70%以上であると、高い光拡散性により、化粧料等に配合した場合に、シワや色むらなどを目立ちにくくすることができる傾向がある。

【0014】また、下記の条件で測定される全透過率が80%以上であり、好ましくは85~99%である。全透過率が80%以上であると、高い透明性により、化粧料等に配合した場合に、白浮き等を防止できる傾向がある。

【0015】かかる透過光散乱率及び全透過率は次の条件で測定される。

①屈折率1.4~1.5の分散媒中に濃度20重量%で試料を均一分散させ、

②厚さ15μmの薄膜を形成し、

③ヘイズメーターにより薄膜の平行光線透過率（Tp）と散乱光透過率（Td）を測定し、 $\{Td/(Tp+Td)\} \times 100$ で与えられる値を透過光散乱率とし、 $(Tp+Td)$ で与えられる値を全透過率として算出する。

具体的には、試料粉体を濃度20重量%でシリコンオイル（アミノ変性シリコン：トーレシリコン製SF8417、屈折率1.41）中に均一に分散させ、これをアプリケーターによりガラス板状に15μmの薄膜を形成させ、ヘイズメーター（村上色彩技術研究所製HR-100型）により測定される。

【0016】以上のような本発明の球状粉体の合成法は、特に限定されるものではないが、例えば次のような合成法によって得られる。球状硫酸バリウムや球状硫酸ストロンチウムは、それぞれ、バリウムイオンおよびストロンチウムイオンと水溶液中で錯形成する錯形成剤（例えば、クエン酸などのヒドロキシカルボン酸やエチレンジアミン四酢酸（EDTA）など）共存下、pHを中性以上で、水溶性バリウム塩（例えば塩化バリウム、硝酸バリウムなど）と水溶性硫酸塩（例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウムなど）との反応で、真球状、単分散粒子が得られる。粒径の制御は、錯形成剤濃度、反応温度、反応濃度、種晶添加量などでコントロール可能である。また、予め0.1μm以下の微粒子硫酸バリウムを合成しておき、この分散液を噴霧乾燥することによっても得られる。

【0017】球状アルミナは数通りの方法で合成できる。1つは市販アルミナゾルを噴霧乾燥することにより、容易に球状アルミナ粒子が得られる。乾燥温度により、または噴霧乾燥後焼成を施すことでペーサイトをγ-アルミナまたはコランダムに変えることができる。2つ目の方法は、アルミニウムアルコキシドの加水分解反応を利用する。例えば、オクタノール/アセトニトリル中でアルミニウムsec-ブトキシドを加水分解することにより球状アルミナ水和物が得られる。3つ目の方法は尿素により硫酸アルミニウムを中和する均一沈殿法である。2、3番目の方法では沈殿反応によりアルミナ水和物が得られ、これを焼成することにより無水物に変えられる。4つ目の方法は粒状アルミナ粒子の高温溶射法または金属アルミニウム粉の高温炎中での酸化がある。この方法では高温のため、得られるアルミナ結晶形はほとんどコランダムとなる。粒径の制御は、噴霧方式や噴霧条件、反応原料の濃度、反応系溶媒、原料粉の粒径などでコントロール可能である。

【0018】球状アルミナ-シリカ複合酸化物は、例えばアルミナ原料液およびシリカ原料液の任意の混合液を噴霧焼成させることにより合成される（化学工業（19

92) 586、粉体工学会誌 Vol. 30, No. 9 (1993) 614)。あるいは各アルコキシドの複合体の湿式加水分解反応により、任意の組成のものを合成できる。粒径の制御は、噴霧方式(超音波噴霧、ノズル噴霧など)や各種噴霧条件などでコントロール可能である。

【0019】以上の方法では高温溶射法を除いて、合成の際、基本的に0.1~100nmの超微粒子の集合体として球状形態が形成される。従って、多孔質粉体であるが、湿式反応条件および焼成条件により、比表面積を低下させることができる。

【0020】球状硫酸バリウムの詳細な検討では、球状粒子の粒径だけでなく、比表面積も光拡散性にとって重要なファクターであり、0.5~4μm程度の球状硫酸バリウムではBET比表面積が150m<sup>2</sup>/gを越えると光拡散性が著しく低下する。従って、BET比表面積が100m<sup>2</sup>/g以下のものが好ましい。

【0021】球状アルミナや球状アルミナ-シリカ複合酸化物でも、その光拡散性は球状粒子の粒径だけでなく、比表面積の影響を受けるが、これらの酸化物ではBET比表面積が150m<sup>2</sup>/gを越えても光拡散性の良好なものがある。従って、最適な比表面積値は組成によって異なるため、一概には決定できない。

【0022】本発明の球状粉体は、化粧料に配合される場合、通常使用される体質顔料や着色顔料と同様に、シリコン処理、脂肪酸石鹸処理、あるいはアルキルリン酸エステル等による表面撥水处理、あるいはフッ素化合物による撥水・撥油処理を行ってもよい。本発明の球状粉体はこれらの処理によって光拡散性が損なわれるものではなく、化粧料用体質顔料として有効に利用できるものである。

【0023】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなら限定されるものではない。尚、表中に示す値は次のようにして測定した。

【0024】(1) 体積平均粒子径

体積平均粒子径は、乾燥粉体をポリアクリル酸ナトリウム(花王製、ボイズ350)の0.1重量%水溶液に分散させ、粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-700型)により、体積平均粒子径を求めた。

(2) 球形度

球形度は、粉体の電子顕微鏡写真から100個以上の粒子画像をニレコ製ルーゼックスIII型画像解析装置に取り込み、その装置の形状指数計算プログラムによって平均値を計算した。

(3) 透過光散乱率と全透過率

試料粉体を濃度20重量%でシリコンオイル(アミノ変性シリコン: トーレシリコン製SF8417、屈折率1.41)中に均一に分散させ、これをアプリケーションによりガラス板状に15μmの薄膜を形成させ、ヘイズメーター(村上色彩技術研究所製HR-100型)により、薄膜の平行光線透過率(Tp)と散乱光透過率(Td)を測定し、{Td/(Tp+Td)}×100で与えられる値を透過光散乱率とし、(Tp+Td)で与えられる値を全透過率として算出した。

【0025】実施例1(球状硫酸バリウム)

2Lセパラブルフラスコ中で、クエン酸ナトリウムと塩化バリウムの混合水溶液を攪拌しておき、これに塩化バリウムと等モルの硫酸ナトリウム水溶液を10秒以内に投入した。この反応液総濃度はそれぞれ0.008mol/L、0.007mol/L、および0.007mol/Lであった。硫酸ナトリウム水溶液投入後数秒~数10秒の誘導期間の後に反応液が白濁した。1時間攪拌後、濾過、洗浄し、100℃で乾燥した。また、種々の粒径の球状硫酸バリウムを得るため、クエン酸ナトリウム濃度を変化させ、および反応前に予め球状硫酸バリウムの種晶を添加して合成した。実験条件および得られた球状硫酸バリウムの物性を表1にまとめて示す。

【0026】

【表1】

実施例		体積平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	球形度	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	透過光 散乱率 (%)	全透過率 (%)
1 屈折率 (1.64)	球状硫酸 バリウム	1.7	107	49.5	80.7	88.3
		2.3	106	31.0	76.4	87.9
		3.0	112	21.2	72.5	90.2
		0.8	120	57.1	70.0	86.8
		0.9	115	43.3	78.0	88.2
		2.0	114	25.7	80.2	89.4
		1.0	114	29.6	77.1	88.8
		1.2	117	39.9	75.4	89.3
		3.5	108	19.8	70.3	90.1
2 屈折率 (1.69)	球状アルミ ナ	1.3	105	190	83.1	85.9
3 屈折率 (1.65)		0.8	110	187	70.1	90.2

【0027】表1からわかるように、球状硫酸バリウムの粒径については、0.9～2.3 $\mu\text{m}$ の範囲が最も光拡散性が高かった。

【0028】また、得られた粒子の典型的な電子顕微鏡写真を図1に示す。図1からわかるように、この方法で得られる球状硫酸バリウムは、真球状に近く、単分散で凝集の無い粉体であった。

【0029】実施例2（球状アルミナ）

日産化学アルミナゾル-520（20重量%ゾル）をイオン交換水で希釈し1重量%ゾルとし、これをN<sub>2</sub>、4L/min気流下、乾燥温度600℃で超音波噴霧乾燥を行った。得られた球状アルミナの物性を表1に、その電子顕微鏡写真を図2に示す。なお、得られた粉末のX線回折および熱分析から、結晶相は $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とし、組成はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・0.2H<sub>2</sub>Oであった。

【0030】実施例3（球状アルミナ）

2Lセパラブルフラスコ中で硫酸アルミニウムと尿素の\*

球状アルミナ-シリカ複合酸化物

実施例	組成*		屈折率	体積平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	球形度	透過光 散乱率 (%)	全透過率 (%)
	a/b	n/(a+b)					
4	0.3	0.1	1.52	0.8	109	70.1	88.5
	1.0	1.2	1.58	2.1	118	70.5	87.4
	3.0	2.5	1.61	1.3	117	73.4	87.0
	10	2.1	1.63	1.7	110	80.3	84.8
	100	0.3	1.70	2.9	109	84.5	85.2

\*：組成式  $a\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  としたときの係数の比

\* 混合水溶液を攪拌した。それぞれの濃度は0.001mol/Lおよび0.075mol/Lであった。この溶液を100℃で2時間加熱し、濾過、水洗後、100℃で乾燥した。得られた球状アルミナの物性を表1に示す。なお、得られた粉末の組成はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・1.7H<sub>2</sub>Oであった。

【0031】実施例4（球状アルミナ-シリカ複合酸化物の合成）

アルミナゾル（日産化学製、アルミナゾル-520）およびシリカゾル（日産化学製、スノーテックスO）のそれぞれの希釈液を任意の割合で混合し、超音波噴霧乾燥を行った。乾燥および乾燥後の焼成は適宜温度を変えて行い、種々の球状粒子を合成した。その物性を表2に示す。

【0032】

【表2】

【0033】比較例1～5

50 比較例1として板状硫酸バリウムを、比較例2として粒

径の大きい球状硫酸バリウムを、比較例3として粒径の  
大きい球状アルミナを、比較例4として屈折率の大きい  
球状酸化チタンを、比較例5として屈折率の小さい球状  
シリカを、それぞれ、透過光散乱率と全透過率の値と共に

\*に表3に示す。

【0034】

【表3】

比較例		体積平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	透過光 散乱率 (%)	全透過率 (%)
1	板状硫酸バリウム 屈折率 (1.64)	3.3	47.7	88.6
2	球状硫酸バリウム 屈折率 (1.64)	4.3	60.8	89.2
3	球状アルミナ 屈折率 (1.77)	4.5	62.1	90.3
4	球状酸化チタン 屈折率 (2.52)	0.6	78.5	49.2
5	球状シリカ 屈折率 (1.44)	2.9	43.1	94.0

【0035】表1～表2の結果より、本発明の球状無機粉体は、いずれも高い透過光散乱率と全透過率が得られることがわかった。これに対し、表3の結果より、板状の硫酸バリウム（比較例1）、粒径の大きい球状硫酸バリウム（比較例2）、粒径の大きい球状アルミナ（比較例3）、屈折率の小さい球状シリカ（比較例5）では、いずれも十分な透過光散乱率が得られないことがわかった。また、屈折率の大きい球状酸化チタン（比較例4）では、全透過率が極端に低かった。

【0036】

※【発明の効果】本発明の球状無機粉体は、透明性を維持しつつ、高い光拡散性を有するため、化粧料等に配合した場合に、白浮きを防止しつつシワなどを目立ちにくくすることができる。従って、特に化粧料等に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で得られた球状硫酸バリウムの粒子構造を示す写真である。

【図2】図2は、実施例2で得られた球状アルミナの粒子構造を示す写真である。

※

【図1】

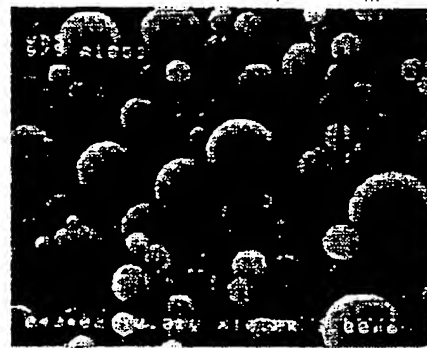
写真



図面代用写真

【図2】

写真



図面代用写真

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

// A61K 7/00

識別記号

庁内整理番号

F I

A61K 7/00

技術表示箇所

B

L



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08225316 A**(43) Date of publication of application: **03.09.96**

(51) Int. Cl. **C01B 33/26**  
**C01F 7/02**  
**C01F 11/46**  
**C08K 3/00**  
**C08K 7/18**  
**// A61K 7/00**

(21) Application number: **07058089**(22) Date of filing: **21.02.95**(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor: **YUZAWA MASAYUKI**  
**SAKAMOTO EMI**  
**SAKAGUCHI MIKIO**  
**YODA KOJI**

(54) **SPHERICAL INORGANIC POWDER**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide the subject powder having transparency and high light-scattering property and, accordingly, useful as an additive for cosmetics, etc., effective for masking the wrinkles while preventing the white appearance.

**CONSTITUTION:** This spherical inorganic powder has a refractive index of 1.5-2.0, a volume-average particle diameter of 0.1-4 $\mu$ m and a transmitted light scattering

ratio of  $\approx 70\%$  and a total transmittance of  $\approx 80\%$ . The transmitted light scattering ratio and the total transmittance are defined by the formulas,  $\{Td/(Tp+Td)\} \times 100$  and  $(Tp+Td)$ , respectively, wherein  $Tp$  is a parallel light transmittance and  $Td$  is a scattered light transmittance measured by a haze meter on a thin film produced by uniformly dispersing a specimen in a dispersion medium having a refractive index of 1.4-1.5 at a concentration of 20wt.% and forming a thin film having a thickness of 15 $\mu$ m.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO